

Rec'd PCT/PTO 18 JUL 2005

PCT/JP2004/000477

10/542543

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年 1月21日

出願番号
Application Number:

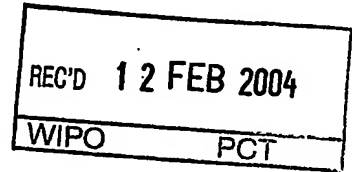
特願2003-011760

[ST. 10/C]:

[JP2003-011760]

出願人
Applicant(s):

呉羽化学工業株式会社

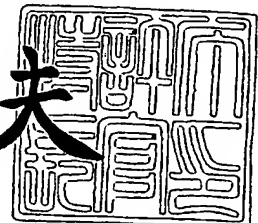


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3101499

【書類名】 特許願

【整理番号】 P5960

【提出日】 平成15年 1月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 75/02

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町前原 1 6 - 1 前原社宅 2 - 1 1

【氏名】 松崎 光浩

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町堰下 5 5 - 1

【氏名】 河間 博仁

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市泉が丘 2 丁目 2 1 - 1 0

【氏名】 宮原 道寿

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代表者】 天野 宏

【代理人】

【識別番号】 100093528

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 繁明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062189

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005882

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

(1) 反応槽内に、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及び必要に応じてアルカリ金属水酸化物の全仕込み量の一部を仕込み、これらを含む混合物を加熱して、該混合物を含む系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程、並びに

(2) 脱水工程後の系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合し、これらを含む重合反応混合物を加熱して、硫黄源（以下、「有効硫黄源」という）とジハロ芳香族化合物とを重合反応させると共に、重合反応混合物中にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは分割して添加し、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物の pH を 7～12.5 の範囲内に制御する重合工程を含むことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法。

【請求項 2】 脱水工程において、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源として、アルカリ金属水硫化物またはアルカリ金属水硫化物 51 モル%以上とアルカリ金属硫化物 49 モル%以下との混合物を仕込む請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 重合工程において、下記式(I)

$$0 \leq y - x < 1.1 \quad (I)$$

〔式中、 $y = \Sigma OH / \text{有効} S$ （ ΣOH は、脱水工程で仕込んだ硫黄源中に含まれるアルカリ金属硫化物のモル量、脱水工程で添加したアルカリ金属水酸化物のモル量、脱水工程で系外に揮散した硫化水素のモル量、及び重合工程で連続的にまたは分割して添加するアルカリ金属水酸化物のモル量の積算モル量であり、有効 S は、脱水工程後の系内に残存する混合物中に含まれる有効硫黄源のモル量である。）であり、 x は、ジハロ芳香族化合物の消費率＝（重合工程で消費したジハロ芳香族化合物のモル量）／（仕込みジハロ芳香族化合物のモル量）である。〕を満足するように、重合反応混合物中にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは

分割して添加することにより、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物の pH を 7 ~ 12.5 の範囲内に制御する請求項 1 または 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 重合工程において、

(A) 重合反応混合物を、有効硫黄源 1 モル当たり 0.0 ~ 2.0 モルの水の存在下に、170 ~ 270℃ に加熱して重合反応を行い、ジハロ芳香族化合物の転化率 50 ~ 98% でプレポリマーを生成させる工程 1、及び

(B) 有効硫黄源 1 モル当たり 2.0 ~ 10 モルの水が存在する状態となるように重合反応混合物中の水量を調整すると共に、245 ~ 290℃ に加熱して、重合反応を継続する工程 2

を含む少なくとも 2 段階の重合工程により重合反応を行う請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】 脱水工程において、前記混合物を 100 ~ 250℃ の温度に加熱して、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 6】 重合工程において、有効硫黄源 1 モルに対するジハロ芳香族化合物の仕込み量が 0.9 ~ 1.50 モルの範囲内となるように、ジハロ芳香族化合物を混合する請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】 脱水工程及び重合工程において、有効硫黄源 1 モルに対するアルカリ金属水酸化物の全仕込み量を、 ΣOH 値（すなわち、脱水工程で仕込んだ硫黄源中に含まれるアルカリ金属硫化物のモル量、脱水工程で添加したアルカリ金属水酸化物のモル量、脱水工程で系外に揮散した硫化水素のモル量、及び重合工程で連続的にまたは分割して添加するアルカリ金属水酸化物のモル量の積算モル量）が 1.0 ~ 1.1 モルの範囲内となるように、その添加量を調整する請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、有機アミド溶媒中で硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させ

るポリアリーレンスルフィドの製造方法に関し、さらに詳しくは、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源とアルカリ金属水酸化物とを組み合わせ使用し、重合反応中での副反応や分解反応を抑制することにより、高純度のポリアリーレンスルフィドを安定的かつ高収率で製造する方法に関する。本発明の製造方法により得られたポリアリーレンスルフィドは、熔融加工時にガス発生の原因となる低沸点不純物の含有量が顕著に低減され、高性能、高品質の成形加工品の提供を可能とするものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリフェニレンスルフィド（以下、「PPS」と略記）に代表されるポリアリーレンスルフィド（以下、「PAS」と略記）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性、機械的強度、電気特性、寸法安定性などに優れたエンジニアリングプラスチックである。PASは、押出成形、射出成形、圧縮成形などの一般的熔融加工法により、各種成形品、フィルム、シート、繊維等に成形可能であるため、電気・電子機器、自動車機器等の広範な分野において汎用されている。

【0003】

PASの代表的な製造方法としては、N-メチル-2-ピロリドンなどの有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とを反応させる方法が知られている。硫黄源の原料としてアルカリ金属水硫化物を使用し、アルカリ金属水酸化物と組み合わせ使用する方法が知られている。しかし、この方法では、重合反応中にアルカリ金属水酸化物を高濃度で使用するため、有機アミド溶媒がアルカリ金属水酸化物によって分解され易く、しかも分解生成物が副反応の原因となる。例えば、N-メチル-2-ピロリドンを有機アミド溶媒として使用すると、高濃度のアルカリ金属水酸化物によって分解され、アミノアルキルカルボン酸塩が生成し、これが副反応を引き起こす。有機アミド溶媒の分解生成物が生成すると、該分解生成物による副反応を制御することは難しい。

【0004】

従来、脂環式アミド化合物がアルカリ金属水酸化物により分解されて、加水分解した構造の化合物を生成することを利用して、末端に官能基を導入したPAS

を製造する方法が提案されている（例えば、特許文献1及び2参照。）。特許文献1には、ポリハロ芳香族化合物、脂環式アミド化合物、及びアルカリ金属水酸化物を水の存在下で反応させて、脂環式アミド化合物を加水分解させ、次いで、スルフィド化剤（すなわち、アルカリ金属水硫化物及び／またはアルカリ金属硫化物）を系内に加えて重合させるPASの製造方法が記載されている。特許文献1には、その製造方法により、脂環式アミド化合物が加水分解した構造のカルボキシアルキルアミノ基を含有するPASが得られたことが記載されている。

【0005】

しかし、この方法によれば、PASの末端に官能基を導入することができるものの、副反応が起こり易く、しかも生成PAS中の低沸点不純物の含有量が多くなる。その結果、上記方法で得られたPASを熔融加工すると、多量のガスが発生して、熔融加工装置の排気ラインを閉塞させたり、成形品に空孔が生じ易くなる。成形品に空孔が生じると、その物性と表面特性が悪化する。

【0006】

上記の傾向は、前記特許文献に記載の製造方法だけではなく、硫黄源としてアルカリ金属水硫化物を使用し、かつ、高熔融粘度のPASを得るために、アルカリ金属水酸化物をアルカリ金属水硫化物より過剰のモル比で使用する場合に、一般的に観察することができる。他方、アルカリ金属水酸化物をアルカリ金属水硫化物より小さなモル比で使用すると、重合反応系が不安定となって、分解反応が進行し易くなる。いずれにしても、従来の製造方法では、重合反応中にアルカリ金属水硫化物に対するアルカリ金属水酸化物のモル比を過大にして重合反応を行っており、副反応が進行し易くなり、高純度のPASを高収率で製造することが困難であった。

【0007】

さらに、具体例を挙げると、従来、有機アミド溶媒中で、アルカリ金属水硫化物、アルカリ金属水酸化物、及びポリハロ芳香族化合物を2工程で反応させるPASの製造方法が提案されている（例えば、特許文献3及び4参照。）。特許文献3には、アルカリ金属水酸化物の使用量は、アルカリ金属水硫化物1モルに対して0.7～1.3モル、好ましくは0.9～1.1モルの範囲であることが記

載されている。特許文献3の実施例には、水硫化ナトリウム1モルに対して0.92モルの水酸化ナトリウムを一度に混合して使用した実験例が示されている。特許文献4にも、同様の技術的事項が開示されている。しかし、これらの方法では、分解反応や副反応を抑制しつつ、重合反応を効率的に進行させることが難しい。

【0008】

従来、水酸化アルカリ金属：硫化水素アルカリ金属のモル比を0.80：1～0.98：1に調整して、1工程で重合するポリ（p-フェニルスルフィド）の製造方法が提案されている（例えば、特許文献5参照。）。しかし、この方法では、硫化水素アルカリ金属（すなわち、アルカリ金属水硫化物）に対する水酸化アルカリ金属（すなわち、アルカリ金属水酸化物）の比率が小さすぎるため、分解反応が起こり易く、重合反応を安定して実施することが困難である。

【0009】

アルカリ金属水硫化物1モルに対して、アルカリ金属水酸化物を1モル以下となる割合で用いて、1工程で重合反応を行うPASの製造方法が提案されている（例えば、特許文献6参照。）。また、水硫化アルカリとアルカリ金属水酸化物を用いて、各成分のモル比を特定した1工程でのPASの製造方法が提案されている（例えば、特許文献7参照。）。アルカリ金属水酸化物の添加量をアルカリ金属水硫化物1モル当たり0.3：1～4：1に調製して、1工程でPASを製造する方法も提案されている（例えば、特許文献8参照。）。しかし、これらの方法も、前述の特許文献4などと同様の問題点を抱えている。

【0010】

【特許文献1】

特開2001-40090号公報（第1、2、4頁）

【特許文献2】

特開2001-181394号公報（第1-2頁）

【特許文献3】

特開平2-302436号公報（第1頁、実施例1）

【特許文献4】

特開平 5-271414 号公報 (第 1 頁、実施例)

【特許文献 5】

特公平 6-51792 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 6】

特開 2001-181394 号公報 (第 1 頁)

【特許文献 7】

特開平 2-160834 号公報 (第 1 頁、実施例 2、5)

【特許文献 8】

特公平 6-51793 号公報 (第 1 頁、第 3 頁第 3 欄)

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、硫黄源としてアルカリ金属水硫化物を含む硫黄源を使用し、重合反応中の副反応を抑制することにより、高純度のポリアリーレンスルフィドを安定的かつ高収率で製造する方法を提供することにある。

【0012】

PAS の重合反応においては、生長反応と副反応とが競争的に起っており、副反応の方が強くなると、重合反応系内における不純物の生成やポリマーの生長阻害をもたらす、得られる PAS の熱安定性を低下させ、着色を引き起こす。

【0013】

本発明者らは、PAS の重合反応について鋭意研究した結果、重合反応系内の pH が低くなりすぎると、PAS の分解反応が起こり易くなり、他方、重合反応系内の pH が高くなるにつれて、PAS の重合反応が正常に進行するが、pH が高くなり過ぎると、副反応が生じ易くなり、生成 PAS 中の低沸点不純物の含有量が多くなることを見出した。

【0014】

そこで、本発明者らは、さらに研究を行った結果、有機アミド溶媒中でアルカリ金属水硫化物を含む硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の

存在下に重合反応させるPASの製造方法を採用し、その際、脱水工程及び重合工程において、アルカリ金属水酸化物を連続的または複数回に分割して添加し、重合反応系のpHを特定の限定された範囲内に制御することにより、分解反応と副反応を効果的に抑制し、不純物の含有量が極めて少ない高純度のPASを高収率で製造できることを見出した。本発明の製造方法によれば、生産効率が高く、原料のロスなどによる経済性の悪化もなく、低沸点不純物の含有量が顕著に低減されたPASを製造することができる。また、本発明の製造方法によれば、高分子量（高熔融粘度）のPASを製造することができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させるポリアリーレンスルフィドの製造方法において、

- (1) 反応槽内に、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及び必要に応じてアルカリ金属水酸化物の全仕込み量の一部を仕込み、これらを含む混合物を加熱して、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する脱水工程、並びに
- (2) 脱水工程後の系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合し、これらを含む重合反応混合物を加熱して、硫黄源（以下、「有効硫黄源」という）とジハロ芳香族化合物とを重合反応させると共に、重合反応混合物中にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは分割して添加し、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物のpHを7～12.5の範囲内に制御する重合工程を含むことを特徴とするポリアリーレンスルフィドの製造方法が提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】

1. 硫黄源：

本発明では、硫黄源として、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源を使用する。アルカリ金属水硫化物としては、水硫化リチウム、水硫化ナトリウム、水硫化カ

リウム、水硫化ルビジウム、水硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物などを挙げることができる。アルカリ金属水硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。これらの中でも、工業的に安価に入手可能であって、かつ取り扱いが容易であることなどの観点から、水硫化ナトリウムが好ましい。また、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが処理操作や計量などの観点から好ましい。

【0017】

アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源は、アルカリ金属水硫化物を実質的に単独で 사용할 ことができるが、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物を使用することもできる。実質的に単独のアルカリ金属水硫化物とは、アルカリ金属水硫化物のみの場合のほか、5モル%以下のアルカリ金属硫化物を含有する場合を含んでいる。

【0018】

アルカリ金属水硫化物は、一般に、硫化水素とアルカリ金属水酸化物との反応により合成されているが、その合成条件によっては、少量のアルカリ金属硫化物を含んでいることが多い。また、アルカリ金属水硫化物は、少量のアルカリ金属硫化物を含んでいる場合に、安定した状態となり易い。さらに、重合反応混合物のpH制御のし易さの観点からも、アルカリ金属硫化物の含有量は、あまり多くないことが好ましい。

【0019】

したがって、硫黄源として、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物を使用する場合は、アルカリ金属水硫化物が主成分であることが好ましく、アルカリ金属水硫化物51モル%以上とアルカリ金属硫化物49モル%以下の混合物であることがより好ましい。

【0020】

さらに、硫黄源がアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属硫化物との混合物である場合には、重合反応系のpH制御のし易さなどの観点から、その組成は、アルカリ金属水硫化物70～99.5モル%とアルカリ金属硫化物0.5～30モル%であることが好ましく、アルカリ金属水硫化物90～99.5モル%とアルカ

リ金属硫化物 0.5～10 モル%であることがより好ましく、アルカリ金属水硫化物 95～99.5 モル%とアルカリ金属硫化物 0.5～5 モル%であることがさらに好ましく、アルカリ金属水硫化物 97～99.5 モル%とアルカリ金属水酸化物 0.5～3 モル%であることが特に好ましい。

【0021】

アルカリ金属硫化物としては、硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム、硫化ルビジウム、硫化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物などを挙げるができる。アルカリ金属硫化物は、無水物、水和物、水溶液のいずれを用いてもよい。これらの中でも、工業的に安価に入手可能であって、かつ取り扱いが容易であることなどの観点から、硫化ナトリウムが好ましい。これらのアルカリ金属硫化物は、アルカリ金属水硫化物中に副生物として含有されているもののほか、一般に、水和物として市販されているものも使用することができる。アルカリ金属硫化物の水和物としては、例えば、硫化ナトリウム 9 水塩 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、硫化ナトリウム・5 水塩 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) などが挙げられる。アルカリ金属硫化物は、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが処理操作や計量などの観点から好ましい。

【0022】

2. アルカリ金属水酸化物:

アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム、及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。これらの中でも、工業的に安価に入手可能なことから、水酸化ナトリウムが好ましい。アルカリ金属水酸化物は、水溶液などの水性混合物（すなわち、流動性のある水との混合物）として用いることが計量などの取り扱い性の観点から好ましい。

【0023】

3. ジハロ芳香族化合物:

本発明で使用するジハロ芳香族化合物は、芳香環に直接結合した2個のハロゲン原子を有するジハロゲン化芳香族化合物である。ジハロ芳香族化合物の具体例としては、例えば、o-ジハロベンゼン、m-ジハロベンゼン、p-ジハロベン

ゼン、ジハロトルエン、ジハロナフタレン、メトキシジハロベンゼン、ジハロビフェニル、ジハロ安息香酸、ジハロジフェニルエーテル、ジハロジフェニルスルホン、ジハロジフェニルスルホキシド、ジハロジフェニルケトン等が挙げられる。

【0024】

ハロゲン原子とは、フッ素、塩素、臭素、及びヨウ素の各原子を指し、同一ジハロ芳香族化合物において、2つのハロゲン原子は、同じでも異なってもよい。これらのジハロ芳香族化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0025】

ジハロ芳香族化合物の仕込み量は、脱水工程後に系内に残存する混合物中に含まれる硫黄源（すなわち、有効硫黄源）1モルに対して、通常0.90～1.50モル、好ましくは0.95～1.20モル、より好ましくは1.00～1.09モルである。

【0026】

4. 分子量調節剤、分岐・架橋剤：

生成PASの末端を形成させ、あるいは重合反応や分子量を調節する等のために、モノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）を併用することができる。分岐または架橋重合体を生成させるために、3個以上のハロゲン原子が結合したポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくてもよい）、活性水素含有ハロゲン化芳香族化合物、ハロゲン化芳香族ニトロ化合物等を併用することも可能である。分岐・架橋剤としてのポリハロ化合物として、好ましくはトリハロベンゼンが挙げられる。

【0027】

5. 有機アミド溶媒：

本発明では、脱水反応及び重合反応の溶媒として、非プロトン性極性有機溶媒である有機アミド溶媒を用いる。有機アミド溶媒の具体例としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合物；N-メチル-ε-カプロラクタム等のN-アルキルカプロラクタム化合物；N-メチル

ー2-ピロリドン、N-シクロヘキシルー2-ピロリドン等のN-アルキルピロリドン化合物またはN-シクロアルキルピロリドン化合物；1, 3-ジアルキルー2-イミダゾリジノン等のN, N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物；テトラメチル尿素等のテトラアルキル尿素化合物；ヘキサメチルリン酸トリアミド等のヘキサアルキルリン酸トリアミド化合物等が挙げられる。

【0028】

これらの有機アミド溶媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。これらの有機アミド溶媒の中でも、N-アルキルピロリドン化合物、N-シクロアルキルピロリドン化合物、N-アルキルカプロラクタム化合物、及びN, N-ジアルキルイミダゾリジノン化合物が好ましく、N-メチルー2-ピロリドンが特に好ましい。本発明の重合反応に用いられる有機アミド溶媒の使用量は、有効硫黄源1モル当たり、通常0.1～10kgの範囲内である。

【0029】

6. 重合助剤：

本発明では、重合反応を促進させ、高重合度のPASを短時間で得るために、必要に応じて各種重合助剤を用いることができる。重合助剤の具体例としては、一般にPASの重合助剤として公知の有機スルホン酸金属塩、ハロゲン化リチウム、有機カルボン酸金属塩、リン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。これらの中でも、有機カルボン酸金属塩が安価であるため、特に好ましい。重合助剤の添加量は、使用する化合物の種類により異なるが、有効硫黄源1モルに対し、一般に0.01～10モルとなる範囲である。

【0030】

7. 脱水工程：

硫黄源などの原料は、水和水（結晶水）などの水分を含んでおり、水性混合物として使用する場合には、水媒体を含有している。硫黄源とジハロ芳香族化合物との重合反応は、重合反応系に存在する水分量によって影響を受ける。そこで、重合工程前に脱水工程を配置して、重合反応系内の水分量を調節する。

【0031】

脱水工程では、望ましくは不活性ガス雰囲気下で、有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及び必要に応じて全仕込み量の一部のアルカリ金属水酸化物とを含む混合物を加熱し、該混合物を含有する系内から水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出する。脱水工程は、反応槽内で行われ、留出物の系外への排出は、一般に反応槽外への排出により行われる。脱水工程で脱水されるべき水分とは、脱水工程で仕込んだ各原料が含有する水和水、水性混合物の水媒体、各原料間の反応により副生する水などである。

【0032】

各原料の反応槽内への仕込みは、一般に、常温（約20℃）から300℃、好ましくは常温から200℃の温度範囲内で行われる。各原料の投入順序は、順不同でよく、また、脱水操作途中で各原料を追加投入してもかまわない。脱水工程では、有機アミド溶媒を用いる。脱水工程で使用する有機アミド溶媒は、重合工程で使用する有機アミド溶媒と同一のものであることが好ましく、工業的に入手が容易であることからN-メチル-2-ピロリドンがより好ましい。有機アミド溶媒の使用量は、反応槽内に投入する硫黄源1モル当たり、通常0.1～10kg程度である。

【0033】

脱水操作は、反応槽内へ原料を投入した後、前記各成分を含有する混合物を、通常300℃以下、好ましくは100～250℃の温度範囲内で、通常15分から24時間、好ましくは30分間～10時間、加熱することにより行われる。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的に昇温する方法、あるいは両者を組み合わせた方法がある。脱水工程は、バッチ式、連続式、または両方式の組み合わせ方式などにより行われる。脱水工程を行う装置は、重合工程に用いられる重合槽（反応缶）と同じであっても、あるいは異なるものであってもよい。

【0034】

脱水工程では、加熱により水及び有機アミド溶媒が蒸気となって留出する。したがって、留出物には、水と有機アミド溶媒とが含まれる。留出物の一部は、有機アミド溶媒の系外への排出を抑制するために、系内に環流してもよいが、水分

量を調節するために、水を含む留出物の少なくとも一部は系外に排出する。留出物を系外に排出する際に、微量の有機アミド溶媒が水と同伴して系外に排出される。

【0035】

この脱水工程では、硫黄源に起因する硫化水素が揮散する。脱水工程では、前記混合物を加熱するが、加熱によって、硫黄源と水とが反応して、硫化水素とアルカリ金属水酸化物とが生成し、気体の硫化水素は、揮散する。例えば、アルカリ金属水硫化物 1 モルと水 1 モルが反応して、硫化水素 1 モルとアルカリ金属水酸化物 1 モルを生成する。水を含む留出物の少なくとも一部を系外に排出するのに伴い、揮散した硫化水素も系外に排出される。

【0036】

脱水工程で系外に揮散する硫化水素によって、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源の量は、仕込み硫黄源の量よりも減少する。アルカリ金属水硫化物を主成分とする硫黄源を使用すると、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源の量は、仕込み硫黄源のモル量から系外に揮散した硫化水素のモル量を差し引いた値と実質的に等しくなる。本発明では、脱水工程後に系内に残存する混合物中の硫黄源を「有効硫黄源」と呼ぶ。この有効硫黄源は、換言すれば、重合工程における実質的な「仕込み硫黄源」ということができる。

【0037】

脱水工程後の有効硫黄源は、アルカリ金属水硫化物、アルカリ金属硫化物などを含む混合物であると解されるが、その具体的な形態については、特に限定されない。従来、有機アミド溶媒中でアルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物とを加熱すると、*in situ* で反応してアルカリ金属硫化物が生成するといわれてきたので（例えば、特開平 9-286861 号公報参照。）、脱水工程でアルカリ金属水酸化物を添加すると、アルカリ金属水硫化物とアルカリ金属水酸化物との反応によりアルカリ金属硫化物が生成している可能性がある。

【0038】

他方、PAS 重合機構に関する最近の研究結果によれば、アルカリ金属水酸化物と有機アミド溶媒とが加熱により反応して、アルカリ金属アルキルアミノアル

キレートを生成し、このアルカリ金属アルキルアミノアルキレートとアルカリ金属水硫化物とが錯体を形成していると推定されている。

【0039】

したがって、脱水工程後の有効硫黄源の具体的な化合物としての形態については、特に限定されないが、有効硫黄源がジハロ芳香族化合物と重合反応してPASを生成し、かつ、有効硫黄源とジハロ芳香族化合物とのモル比が重合反応に大きく影響することは確実である。脱水工程で最初に仕込んだ硫黄源の量は、硫化水素の系外への揮散によって、脱水工程後には減少するため、系外に揮散した硫化水素の量に基づいて、脱水工程後に系内に残存する混合物中に含まれる硫黄源（有効硫黄源）の量を定量する必要がある。有効硫黄源の量を正確に定量することが、有効硫黄源とアルカリ金属水酸化物とのモル比、及び有効硫黄源とジハロ芳香族化合物とのモル比を調整する上で重要となる。

【0040】

脱水工程では、水和水や水媒体、副生水などの水分を必要量の範囲内になるまで脱水する。脱水工程では、重合反応系の共存水分量が、有効硫黄源1モルに対して、0.0～2.0モルになるまで脱水することが望ましい。脱水工程で水分量が少なくなり過ぎた場合は、重合工程の前に水を添加して所望の水分量に調節してもよい。

【0041】

脱水工程では、アルカリ金属水酸化物を添加しないか、その全仕込み量の一部を添加する。脱水工程及び重合工程において、有効硫黄源1モルに対するアルカリ金属水酸化物の全仕込み量を、 ΣOH 値が1.0～1.1モルの範囲内となるように、その添加量を調整することが望ましい。アルカリ金属水酸化物の全仕込み量は、重合終了時において算出される値である。

【0042】

本発明において、 ΣOH 値とは、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源を使用する本発明の製造方法において、硫黄源の仕込みから重合反応の終了に至るまでの間に添加したアルカリ金属水酸化物の総モル量を基準として算出される値であるが、重合反応混合物のpHを精密に制御するという観点から、(i)脱水工程で仕

込んだ硫黄源中に含まれるアルカリ金属硫化物のモル量、(ii)脱水工程で添加したアルカリ金属水酸化物のモル量、(iii)脱水工程で系外に揮散した硫化水素のモル量、及び(iv)重合工程で連続的にまたは分割して添加するアルカリ金属水酸化物のモル量の積算モル量を意味するものとする。

【0043】

アルカリ金属硫化物は、水との平衡反応によりアルカリ金属水酸化物を生成する。そこで、アルカリ金属水硫化物を主成分とする硫黄源を用いる本発明の製造方法では、少量成分のアルカリ金属硫化物の量を考慮して、有効硫黄源 1 モルに対するアルカリ金属水酸化物の全仕込み量のモル比を算出する。また、脱水工程で硫化水素が系外に揮散すると、揮散した硫化水素とほぼ等モルのアルカリ金属水酸化物が生成するので、脱水工程で系外に揮散した硫化水素の量も考慮して、有効硫黄源 1 モルに対するアルカリ金属水酸化物の全仕込み量のモル比を算出する。

【0044】

アルカリ金属水酸化物の全仕込み量は、 ΣOH 値が、有効硫黄源 1 モルに対して、通常 1.0～1.1 モル、好ましくは 1.01～1.09 モル、より好ましくは 1.02～1.08 モルの範囲内となる量である。硫黄源の原料として使用するアルカリ金属水硫化物は、少量のアルカリ金属硫化物を含有していることが多いので、アルカリ金属水酸化物の全仕込み量は、使用するアルカリ金属水硫化物に含まれるアルカリ金属硫化物の含有量によっても変動する。そこで、使用するアルカリ金属水硫化物について、予め正確な組成分析を行うことが望ましい。脱水工程で系外に揮散した硫化水素の量も正確に定量して、系内で生成するアルカリ金属水酸化物の量を確定することが重要である。

【0045】

脱水工程でアルカリ金属水酸化物の一部を添加する場合には、有効硫黄源 1 モルに対して、 ΣOH 値が好ましくは 1.1 モル未満、より好ましくは 0.8 モル以下、さらに好ましくは 0.5 モル以下、特に好ましくは 0.2 モル以下の割合となるように添加することが望ましい。脱水工程において、アルカリ金属水酸化物を添加しないか、その添加量を少なくすると、脱水を効率的に行うことができ

る。共存水分量が少ないほど、重合速度が大きくなって、高分子量化と生産性の面で有利となる。

【0046】

8. 重合工程:

重合工程は、脱水工程後の系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合し、これらを含む重合反応混合物を加熱して、有効硫黄源とジハロ芳香族化合物とを重合反応させると共に、重合反応混合物中にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは分割して添加し、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物のpHを7～12.5の範囲内に制御する。

【0047】

重合工程において、脱水工程で用いた反応槽とは異なる重合槽を使用する場合には、重合槽に脱水工程後の混合物とジハロ芳香族化合物とを投入する。重合工程前に、必要に応じて、有機アミド溶媒量や共存水分量などの調整を行ってもよい。また、重合工程前または重合工程中に、重合助剤や重合反応液から生成PASを相分離するための相分離剤などの添加物を混合してもよい。

【0048】

脱水工程後の系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物との混合は、通常、100～350℃、好ましくは120～330℃の温度範囲内で行われる。重合槽に各成分を投入する場合、投入順序は、特に制限なく、両成分を部分的に少量ずつ、あるいは一時に投入することにより行われる。

【0049】

重合反応は、一般的に170～290℃の範囲で行われる。重合反応は、後述の2工程方式により行うことが、高分子量PASを効率よく製造する上で好ましい。加熱方法は、一定温度を保持する方法、段階的または連続的な昇温方法、あるいは両方法の組み合わせが用いられる。重合反応時間は、一般に10分間～72時間の範囲であり、望ましくは30分間～48時間である。重合工程に使用される有機アミド溶媒は、重合工程中に存在する有効硫黄源1モル当たり、通常、0.1～10kg、好ましくは0.15～1kgである。この範囲内であれば、重合反応途中でその量を変化させてもかまわない。

【0050】

重合反応開始時の共存水分量は、少ないほど重合速度が大きくなり、生成PASの高分子量化及び生産性の面で有利である。したがって、重合反応開始時の共存水分量は、有効硫黄源1モルに対して、好ましくは0.0～2.0モル、より好ましくは0.0～1.0、さらに好ましくは0.0～0.5モルの範囲内とすることが望ましい。重合反応の進行に伴い、必要に応じて重合反応系内の共存水分量を前記範囲より増加させることができる。

【0051】

本発明の製造方法では、脱水工程でアルカリ金属水酸化物を添加しないか、あるいは全仕込み量の一部を添加する。そのため、重合工程では、脱水工程でアルカリ金属水酸化物を添加していない場合には、その全仕込み量を添加し、脱水工程で一部のアルカリ金属水酸化物を添加している場合には、残りのアルカリ金属水酸化物を添加する。なお、ここでいう「アルカリ金属水酸化物」は、現実には添加するアルカリ金属水酸化物を意味しており、そのモル量は、前記ΣOH値の算出において積算されることになる。

【0052】

重合工程でのアルカリ金属水酸化物の添加は、重合反応混合物にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは分割して添加する方法により行い、それによって、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物のpHを7～12.5の範囲内に制御する。重合反応の開始時点は、ジハロ芳香族化合物を仕込んで加熱を開始する時点の意味し、終了時点は、加熱を終了した時点の意味する。

【0053】

アルカリ金属水酸化物を連続的に添加する方法は、重合反応系内にアルカリ金属水酸化物を少量ずつ連続的に添加する方法を意味する。アルカリ金属水酸化物を分割して添加する方法としては、重合反応系内にアルカリ金属水酸化物を複数回に分けて分割して添加する方法が典型的であるが、この他、一部を連続的に添加し、残りを断続的に添加する方法などを含む。

【0054】

また、アルカリ金属水酸化物を分割して添加する方法は、脱水工程でアルカリ

金属水酸化物の全仕込み量の一部を添加している場合には、その添加をも分割添加の回数にカウントすることとする。すなわち、脱水工程でアルカリ金属水酸化物の一部を添加した場合には、重合工程で残りのアルカリ金属水酸化物を適当な時点で一括添加する態様も、分割添加に含めることとする。アルカリ金属水酸化物の連続添加及び分割添加は、重合開始から終了までの間の必要な時点で実施することができる。すなわち、重合反応の開始から終了に至るまでの間、反応液のpHを7～12.5の範囲内に制御することができるならば、アルカリ金属水酸化物の添加時期は限定されない。

【0055】

重合工程では、重合反応混合物（すなわち、反応液）のpHを7～12.5の範囲内に制御することが、副反応や分解反応を効果的に抑制し、不純物の含有量の少ない高純度PASを効率よく製造する上で必須である。反応液のpHとは、反応液を採取して、イオン交換水で10倍に希釈し、その希釈した溶液について測定したpH値を意味する。

【0056】

重合工程において、反応液のpHが低すぎると、有機アミド溶媒の分解反応は抑制されるものの、PASの分解反応が起こり易くなって、高分子量PASを生成させることが困難となり、ひどい場合には、重合反応を継続することができなくなる。重合工程において、反応液のpHが大きくなり過ぎると、PASの重合反応が正常に進行し、高分子量PASが得られ易くなるものの、有機アミド溶媒の分解反応が促進され、好ましくない副反応が生じ易くなる。有機アミド溶媒が分解すると、例えば、アミノアルキルカルボン酸塩が生成する。

【0057】

PASの高分子量化と有機アミド溶媒の分解反応の抑制の両方を満足させるには、反応液のpHを7～12.5の範囲内に制御することが必須である。反応液のpHは、好ましくは8～12.5、より好ましくは9～12.1の範囲内である。反応液のpHは、生成PASの品質を安定させる観点からは、できるだけ変動させない方が望ましい。したがって、アルカリ金属水酸化物の添加方法は、間欠的に添加する分割添加よりも、一定量を連続的に添加する添加法の方が好まし

い。また、反応の速度は、反応温度や反応成分の濃度などの重合反応系の条件によっても変動するので、反応の進行の程度、例えば、ジハロ芳香族化合物の転化率に合わせて連続的にアルカリ金属水酸化物を添加することが、安定した品質のPASを得るのに最も好ましい方法である。

【0058】

重合工程において、反応液のpHを制御するための好ましい方法としては、重合工程において、下記式(I)

$$0 \leq y - x < 1.1 \quad (I)$$

[式中、 $y = \Sigma OH / \text{有効} S$ (ΣOH は、脱水工程で仕込んだ硫黄源中に含まれるアルカリ金属硫化物のモル量、脱水工程で添加したアルカリ金属水酸化物のモル量、脱水工程で系外に揮散した硫化水素のモル量、及び重合工程で連続的にまたは分割して添加するアルカリ金属水酸化物のモル量の積算モル量であり、有効Sは、脱水工程後の系内に残存する混合物中に含まれる有効硫黄源のモル量である。)であり、 x は、ジハロ芳香族化合物の消費率 = (重合工程で消費したジハロ芳香族化合物のモル量) / (仕込みジハロ芳香族化合物のモル量) である。]を満足するように、重合反応混合物中にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは分割して添加することにより、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物のpHを7~12.5の範囲内に制御する方法が挙げられる。

【0059】

ジハロ芳香族化合物の消費率は、重合反応のある時点でのジハロ芳香族化合物の残存量と仕込み量との割合に基づいて算出することができる。ジハロ芳香族化合物の消費率は、一定時間ごとに反応液からサンプリングして分析し、算出することができる。前記関係式は、 $0 \leq y - x < 0.8$ であることが好ましく、 $0 \leq y - x < 0.5$ であることがより好ましく、 $0 \leq y - x < 0.2$ であることが特に好ましい。

【0060】

前記式(I)によるpH制御方法は、硫黄源として、好ましくはアルカリ金属硫化物90~99.5モル%とアルカリ金属硫化物0.5~10モル%との混合物、より好ましくはアルカリ金属水硫化物95~99.5モル%とアルカリ金属

硫化物 0.5～5 モル%との混合物、特に好ましくはアルカリ金属水硫化物 97～99.5 モル%とアルカリ金属硫化物 0.5～3 モル%との混合物を使用する場合に、特に有効である。

【0061】

本発明の製造方法では、重合工程において、

(A) 重合反応混合物を、有効硫黄源 1 モル当たり 0.0～2.0 モルの水の存在下に、170～270℃に加熱して重合反応を行い、ジハロ芳香族化合物の転化率 50～98%でプレポリマーを生成させる工程 1、及び

(B) 有効硫黄源 1 モル当たり 2.0～10 モルの水が存在する状態となるように重合反応混合物中の水量を調整すると共に、245～290℃に加熱して、重合反応を継続する工程 2

を含む少なくとも 2 段階の重合工程により重合反応を行うことが望ましい。

【0062】

ただし、前述の通り、2 段階重合工程を採用した場合であっても、各工程での反応液の pH を前記範囲内に制御することが必要である。ジハロ芳香族化合物の転化率は、例えば、特公昭 63-33775 号公報などに開示されている常法に従って測定し算出することができる。前段重合工程において、温度 310℃、剪断速度 1216 sec^{-1} で測定した熔融粘度が 0.5～30 Pa・s のプレポリマーを生成させることが望ましい。

【0063】

生成ポリマー中の副生食塩や不純物の含有量を低下させたり、ポリマーを粒状で回収する目的で、重合反応後期あるいは終了時に水を添加し、水分を増加させてもかまわない。重合反応方式は、バッチ式、連続式、あるいは両方式の組み合わせでもよい。バッチ式重合では、重合サイクル時間を短縮する目的のために、2 つ以上の反応槽を用いる方式を用いてもかまわない。

【0064】

9. 後処理工程:

本発明の製造方法において、重合反応後の後処理は、常法によって行うことができる。例えば、重合反応の終了後、冷却した生成物スラリーをそのまま、ある

いは水などで希釈してから、濾別し、洗浄・濾過を繰り返して乾燥することにより、PASを回収することができる。本発明の製造方法によれば、粒状ポリマーを生成させることもできるため、スクリーンを用いて篩分する方法により粒状ポリマーを反応液から分離することが、副生物やオリゴマーなどから容易に分離することができるため好ましい。生成物スラリーは、高温状態のままでポリマーを篩分してもよい。

【0065】

上記濾別（篩分）後、PASを重合溶媒と同じ有機アミド溶媒やケトン類（例えば、アセトン）、アルコール類（例えば、メタノール）等の有機溶媒で洗浄することが好ましい。PASを高温水などで洗浄してもよい。生成PASを、酸や塩化アンモニウムのような塩で処理することもできる。

【0066】

10. PAS:

本発明の製造方法によれば、溶融加工時にガスを発生させる低沸点不純物の含有量が顕著に低減されたPASを得ることができる。このような低沸点不純物の含有量は、熱重量解析装置を用いて、加熱による重量減少率を測定することにより定量することができる。本発明の製造方法により得られるPASは、有機アミド溶媒の分解反応などの副反応に伴う末端官能基の導入などの変性が少なく、その点でも、高純度、高品質のポリマーであり、電子機器分野や繊維などでの用途展開が期待される。また、本発明の製造方法によれば、高分子量（高溶融粘度）のPASを製造することも可能である。

【0067】

本発明の製造方法により得られるPASは、そのままあるいは酸化架橋させた後、単独で、もしくは所望により各種無機充填剤、繊維状充填剤、各種合成樹脂を配合し、種々の射出成形品やシート、フィルム、繊維、パイプ等の押出成形品に成形することができる。PASとしては、PPSが特に好ましい。

【0068】

【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。物

性等の測定方法は、次のとおりである。

【0069】

(1) 収率:

ポリマーの収率は、脱水工程後の反応缶中に存在する有効硫黄成分の全てがポリマーに転換したと仮定したときのポリマー重量（理論量）を基準値とし、この基準値に対する実際に回収したポリマー重量の割合（重量%）を算出した。

【0070】

(2) 溶融粘度:

乾燥ポリマー約 20 g を用いて、東洋精機製キャピログラフ 1-C により溶融粘度を測定した。この際、キャピラリーは、1 mm ϕ \times 10 mm L のフラットダイを使用し、設定温度は、310℃とした。ポリマー試料を装置に導入し、5 分間保持した後、剪断速度 1216 sec^{-1} の溶融粘度を測定した。

【0071】

(3) pH の測定方法:

反応液をイオン交換水で 10 倍希釈し、それを市販の pH メーターにより測定した。

【0072】

(4) 硫黄源の分析法:

硫黄源水溶液中の水硫化ナトリウム (NaSH) 及び硫化ナトリウム (Na_2S) は、ヨードメトリー法により硫黄分の全量を求め、中和滴定法により NaSH の量を求め、そして、硫黄分の全量から NaSH の量を差し引いた残りを Na_2S の量とした。

【0073】

(5) 加熱による重量減少率:

乾燥ポリマー試料をメトラー (METTLER) 社製の熱重量解析装置 (TGATG50) に入れて、空気雰囲気中、150℃から 10℃/分の昇温速度で 350℃まで昇温したときの重量減少率を測定した。加熱による重量減少率が小さいほど、溶融加工時のガス発生量が少ないことを示す。

【0074】

[実施例 1]

20 L のオートクレーブに、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と略記）5700 g を仕込み、窒素ガスで置換後、約 1 時間かけて、攪拌機の回転数を 250 rpm で攪拌しながら、100℃まで昇温した。100℃到達後、硫黄源水溶液 1990 g ($\text{NaSH} = 21.9$ モル及び $\text{Na}_2\text{S} = 0.4$ モルを含む)、及び NMP 1000 g を加え、約 2 時間かけて、徐々に 200℃まで昇温し、水 729 g、NMP 1370 g、及び 0.70 モルの硫化水素を系外に排出した。したがって、脱水工程後にオートクレーブ内に残留する混合物中の有効硫黄源（有効 S）量は、21.6 モルとなり、 ΣOH は、1.1 モルとなり、水分量は、0.0 モルとなった。

【0075】

上記脱水工程の後、170℃まで冷却し、p-ジクロロベンゼン（以下、「pDCB」と略記）3236 g (1.015 モル/有効 S 1 モル) と、NMP 2800 g、加えたところ、缶内温度は 130℃になった。180℃まで 30 分間かけて昇温した後、水酸化ナトリウム (NaOH) の添加を開始し、重合反応系の pH を 11.5 ~ 12.0 に制御した。引き続き、攪拌機の回転数 250 rpm で攪拌しつつ、180℃まで 30 分間かけて昇温し、さらに、180℃から 220℃までの間は 60 分間かけて昇温した。その温度で 60 分間反応させた後、230℃まで 30 分間かけて昇温し、230℃で 90 分間反応を行い、前段重合を行った。

【0076】

前段重合工程を通して、重合反応系の pH を 11.5 ~ 12.0 の範囲に維持するように、ポンプを用いて濃度 73.7 重量%の NaOH 水溶液を連続的に添加した。前段重合終了時点での pDCB の反応率は 90%であった。 NaOH 水溶液を全量添加した後の ΣOH /有効 S が 1.05 となるように、 NaOH 水溶液 1180 g を添加した。 NaOH 水溶液の全量添加後の水分量は、1.74 モルであった。

【0077】

上記重合反応において、 y (ΣOH /有効 S) が、 x に対して、常に、 $0 \leq y$

$-x < 0$. 2 の関係を満足するように、NaOH 水溶液の連続的添加量を制御した。ジハロ芳香族化合物の消費率は、一定時間ごとに反応液をサンプリングして測定した。

【0078】

前段重合終了後、直ちに攪拌機の回転数を 400 rpm に上げ、水 340 g を 260℃ で圧入した（缶内の合計水量 = 2.6 モル / 有効 S 1 モル）。水圧入後、260℃ まで 1 時間で昇温し、その温度で 4 時間反応させ後段重合を行った。後段重合終了時点での pDCB の反応率は 99% であった。後段重合終了時点での系の pH は 10.0 であった。

【0079】

後段重合終了後、反応混合物を室温付近まで冷却してから、内容物を 100 メッシュのスクリーンで粒状ポリマーを篩別し、次いで、アセトン洗いを 3 回、水洗を 3 回、0.3% 酢酸洗を行い、その後、水洗を 4 回行い、洗浄した粒状ポリマーを得た。粒状ポリマーは、105℃ で 13 時間乾燥した。このようにして得られた粒状ポリマーは、収率が 95% で、熔融粘度が 151 Pa·s で、加熱による重量減少率が 0.39 重量% であった。結果を表 1 に示す。

【0080】

[比較例 1]

20 L のオートクレーブに NMP 5700 g を仕込み、窒素ガスで置換後、約 1 時間かけて、攪拌機の回転数を 250 rpm で攪拌しながら、100℃ まで昇温した。100℃ に到達後、濃度 74.7 重量% の NaOH 水溶液 1170 g、硫黄源水溶液 1990 g (NaSH = 21.8 モル及び Na₂S = 0.50 モルを含む)、及び NMP 1000 g を加え、約 2 時間かけて、徐々に 200℃ まで昇温し、水 945 g、NMP 1590 g、及び 0.31 モルの硫化水素を系外に排出した。したがって、脱水工程後にオートクレーブ内に残存する混合物中の有効 S 量は、22.0 モルとなり、ΣOH は、22.6 モルとなり、水分量は、25.6 モルとなった。

【0081】

上記脱水工程の後、170℃ まで冷却し、pDCB 3283 g (1.015 モル)

ル/有効S 1モル)、NMP 2800 g、水133 g (缶内の合計水量=1.5モル/有効S 1モル)、及び ΣOH /有効Sが1.05となるように、濃度97重量%のNaOHを23 g加えたところ、缶内温度は130℃、pHは13.2になった。引き続き、攪拌機の回転数250 rpmで攪拌しながら、180℃まで30分間かけて昇温し、さらに、180℃から220℃までの間は60分間かけて昇温した。その温度で60分間反応させた後、230℃まで30分間かけて昇温し、230℃で90分間反応を行い、前段重合を行った。

【0082】

前段重合終了後、実施例1と同様にして、後段重合を行い、洗浄及び乾燥などの後処理を行った。後段重合終了時点での重合反応系のpHは、10.1であった。ただし、この実験例では、常法に従ってアルカリ金属水酸化物(NaOH)を一括して仕込んでいる。このようにして得られた粒状ポリマーは、収率が91%で、熔融粘度が93 Pa·sで、加熱による重量減少率が0.62重量%であった。結果を表1に示す。

【0083】

[実施例2]

20 LのオートクレーブにNMP 5700 gを仕込み、窒素ガスで置換後、約1時間かけて、攪拌機の回転数を250 rpmで攪拌しながら、100℃まで昇温した。100℃到達後、濃度74.7重量%のNaOH水溶液584 g、硫黄源水溶液1990 g ($NaSH=21.8$ モル及び $Na_2S=0.50$ モルを含む)、及びNMP 1000 gを加え、約2時間かけて、徐々に200℃まで昇温し、水873 g、NMP 1307 g、及び0.52モルの硫化水素を排出した。したがって、脱水工程後にオートクレーブ内に残留する混合物中の有効S量は、21.8モルとなり、 ΣOH は、11.9モルとなり、水量分は、11.1モルとなった。

【0084】

上記脱水工程の後、170℃まで冷却し、pDCB 3253 g (1.015モル/有効S 1モル)、NMP 2800 g、濃度97重量%のNaOH 34.9 g、及び水70 gを加えたところ、缶内温度は130℃になった。このときの缶内

の合計水量は 0.7 モル/有効 S 1 モルであった。引き続き、攪拌機の回転数 250 rpm で攪拌しながら、180℃まで30分間かけて昇温した。このときの重合反応系の pH は、12.5 であった。さらに、180℃から 220℃までの間は、60分間かけて昇温した。その温度で60分間反応させた後、230℃まで30分間かけて昇温し、230℃で90分間反応を行い、前段重合を行った。

【0085】

220℃到達後30分間を経過した時点で濃度 74.8 重量%の NaOH 水溶液 545.7 g (10.2 モル: 0.47 モル/有効 S 1 モル) を加えた。前段重合終了時点での重合反応系の pH は、12.1 であった。NaOH 水溶液添加後の水分量は、1.45 モルであった。

【0086】

前段重合終了後は、比較例 1 と同様に後段重合を行い、洗浄及び乾燥などの後処理を行った。このようにして得られた粒状ポリマーは、収率が 93% で、熔融粘度が 84 Pa·s で、加熱による重量減少率が 0.48 重量% であった。この実験例では、 $y-x$ が最大で 0.5 になった。結果を表 1 に示す。

【0087】

[比較例 2]

20 L のオートクレーブに NMP 5700 g を仕込み、窒素ガスで置換後、約 1 時間かけて、攪拌機の回転数を 250 rpm で攪拌しながら、100℃まで昇温した。100℃到達後、硫黄源水溶液 1990 g (NaSH = 21.7 モル及び Na_2S = 0.60 モルを含む)、及び NMP 1000 g を加え、約 2 時間かけて、徐々に 200℃まで昇温し、水 706 g、NMP 1113 g、及び 0.70 モルの硫化水素を系外に排出した。したがって、脱水工程後にオートクレーブ内に残留する混合物中の有効 S 量は、21.6 モルとなり、 ΣOH は、1.3 モルとなり、水量分は、1.1 モルとなった。

【0088】

上記脱水工程の後、170℃まで冷却し、pDCB 3227 g (1.015 モル/有効 S 1 モル) と NMP 2800 g とを加えたところ、缶内温度は 130℃ になった。180℃まで30分間かけて昇温した後、アルカリ金属水酸化物の添

加を開始し、重合反応系の pH を 12.0 に制御しながら、引き続き、攪拌機の回転数 250 rpm で攪拌しつつ、180℃まで30分間かけて昇温し、さらに、180℃から220℃までの間は60分間かけて昇温した。その温度で60分間反応させた後、230℃まで30分間かけて昇温し、230℃で90分間反応を行い、前段重合を行った。

【0089】

前段重合において、220℃への到達時以降、pH が 7 未満となる範囲を含むよう NaOH の添加量を制御したところ、前段重合終了時にポリマーの分解反応による圧力上昇が起こり、重合を途中で中断した。なお、この実験例では、y-x がマイナスになる場合を含むように、NaOH の添加量を制御している。結果を表 1 に示す。

【0090】

【表 1】

| | 実施例 1 | 比較例 1 | 実施例 2 | 比較例 2 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|
| 熔融粘度 [Pa·s] | 151 | 93 | 84 | 分解 |
| ポリマー収率 [%] | 95 | 91 | 93 | 分解 |
| 加熱重量減少率 [重量%] | 0.39 | 0.62 | 0.48 | - |

【0091】

表 1 に示す実験結果から明らかなように、本発明の製造方法によれば（実施例 1 及び 2）、加熱重量減少率が小さく、高品質の PAS を高収率で得ることができる。また、実施例 1 と比較例 1 と対比結果から明らかなように、本発明の製造方法（実施例 1）によれば、従来法（比較例 1）に比べて、高熔融粘度（高分子量）の PAS を得ることができる。

【0092】

【発明の効果】

本発明によれば、有機アミド溶媒中で、硫黄源とジハロ芳香族化合物とをアルカリ金属水酸化物の存在下に重合させる PAS の製造方法において、アルカリ金

属水硫化物を含む硫黄源を使用し、重合反応中での副反応や分解反応を抑制することにより、高純度のPASを安定的かつ高収率で製造する方法が提供される。本発明の製造方法によれば、高分子量（高熔融粘度）のPASを製造することが可能である。本発明の製造方法によれば、生産効率が高く、原料のロスなどによる経済性の悪化もなく、熔融加工時にガス発生の原因となる低沸点不純物の含有量が顕著に低減されたPASを製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ポリアリーレンスルフィドの製造方法において、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源を使用し、高純度のポリマーを安定的かつ高収率で製造する方法を提供すること。

【解決手段】 有機アミド溶媒、アルカリ金属水硫化物を含む硫黄源、及び必要に応じてアルカリ金属水酸化物の全仕込み量の一部を含有する混合物を加熱して脱水工程を行う。脱水工程後の系内に残存する混合物とジハロ芳香族化合物とを混合し、加熱して重合反応させると共に、重合反応混合物中にアルカリ金属水酸化物を連続的にまたは分割して添加し、重合反応の開始から終了に至るまでの間、重合反応混合物のpHを7～12.5の範囲内に制御する。

【選択図】 なし

特願 2003-011760

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月28日
新規登録
東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号
呉羽化学工業株式会社